


POLYESTER FILM FOR METAL PLATE LAMINATION AND PRODUCTION OF LAMINATED METAL PLATE USING THE SAME

Patent number: JP10195210
Publication date: 1998-07-28
Inventor: FUJITA EIJI; HIOKI MASANOBU; INUI YUKIKO; HATA KIYOMI; UMEMURA YOSHIHIRO
Applicant: UNITIKA LTD
Classification:
- international: C08J5/18; B29C55/16; B32B15/08; C08L67/02
- european:
Application number: JP19970000087 19970106
Priority number(s):

Also published as:

 JP10195210 (

Abstract of JP10195210

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film that has a specific face -orientation degree and c readily produce metallic cans excellent in flavor properties and in impact resistance by using a polyester resin composition in a specific compatible state containing two polyesters (A) and (B) at a specific ratio, having an individually different intrinsic viscosity, respectively.

SOLUTION: This film is constituted with a composition of (A) 10 -60wt.% of a polyester comprising polyethylene terephthalate with an intrinsic viscosity of 0.50 -0.90 and (B) 90-40wt.% of polyester composition comprising polyethylene terephthalate with an intrinsic viscosity of ≥ 0.60 and has face orientation degree of 0.11 0.16 and is heat -treated so that the following thermal properties may be satisfied: (a) the melting point due to the component A is 228 -245 deg.C; (b) the melting point due to the component B is 190-218 deg.C and (c) the sum of melting heat arising from the crystalline moieties of the component A and the component B in the film is 33 -45J/g.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Family list

2 family member for:

JP10195210

Derived from 1 application.

**1 POLYESTER FILM FOR METAL PLATE LAMINATION AND
PRODUCTION OF LAMINATED METAL PLATE USING THE SAME**

Inventor: UMEMURA YOSHIHIRO; FUJITA EIJI; (+3) Applicant: UNITIKA LTD

EC:

IPC: C08J5/18 ; B29C55/16 ; (+4)

Publication info: **JP3366205B2 B2** - 2003-01-14

JP10195210 A - 1998-07-28

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195210

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 8 J 5/18
B 2 9 C 55/16
B 3 2 B 15/08
C 0 8 L 67/02
// B 2 9 K 67:00

識別記号

CFD

1 0 4

F I

C 0 8 J 5/18

B 2 9 C 55/16

B 3 2 B 15/08

C 0 8 L 67/02

CFD

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-87

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月6日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 藤田 英二

京都府宇治市宇治小椋23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72) 発明者 日置 正信

京都府宇治市宇治小椋23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72) 発明者 乾 由起子

京都府宇治市宇治小椋23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム及びそのフィルムを用いたラミネート金属板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性や耐熱性に優れ、金属板に熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質が変化し難く、しかも、熱圧着後や各種の成形加工後のラミネート金属板や金属銜体のフィルムに結晶化処理を施しても、フィルムが白化したり、剥離やマイクロクラック等が発生することがなくフィルムの高結晶化が可能である金属板ラミネート用フィルムを提供する。

【解決手段】 極限粘度が0.50~0.90のポリエチレンテレフタレート系樹脂(A)10~60重量%と、極限粘度が0.80以上のポリブチレンテレフタレート系樹脂(B)90~40重量%とを配合したポリエステル樹脂組成物からなり、面配向度が0.11~0.16であり、かつ、特定の熱特性を有する金属板ラミネート用フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とする極限粘度が0.50~0.90のポリエステル(A)10~60重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はこれを主体とする極限粘度が0.80以上のポリエステル(B)90~40重量%とからなるポリエステル樹脂組成物で構成されたフィルムであって、フィルムの面配向度が0.11~0.16であり、かつ、フィルムの熱特性が下記の(a)~(c)の条件を満足することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

(a) ポリエステル(A)に由来する融点〔T_m

(A)〕が228~245℃。

(b) ポリエステル(B)に由来する融点〔T_m

(B)〕が190~218℃。

(c) フィルム中のポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和〔ΔH_m(A+B)〕が33~45J/g。

【請求項2】 フィルムの熱特性が下記の(d)~

(e)の条件を満足することを特徴とする請求項1記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

(d) ポリエステル(A)に由来する融点〔T_m

(A)〕以上で認められる融解熱〔ΔH_m(A1)〕の*

$$(T_v - 3^\circ\text{C}) \leq T \leq (T_v + 10^\circ\text{C}) \quad (\text{イ})$$

$$(30/T) - 0.11 \leq S \leq (200/T) \quad (\text{ロ})$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルムラミネート金属板の構成材料として有用なフィルム、及びそのフィルムを用いてラミネート金属板を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】飲食料の包装容器の一形態である金属缶は、機械的強度に優れ、密閉性にも優れることから内容物の長期保存が可能であり、また、内容物を高温で充填しそのまま密封したり、レトルト処理等の殺菌処理も容易に行えるため、包装容器としての安全衛生性に対する信頼性も高く、更に、加温状態で内容物が保存できたり、使用後の缶体の分別・回収が比較的容易であるという多くの長所を有するため、近年、様々な種類の内容物が充填され多量に使用されている。

【0003】飲食料用金属缶の内面及び外面には、内容物の風味を保つと同時に、金属缶素材の腐食を防止するため、あるいは缶外面の美観性の向上、印刷面の保護等を目的として、従来、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型塗料が塗布されてきた。しかし、このような塗装缶においては、次のような問題がある。

(イ) 内容物を充填、密封した後にレトルト処理等の加温処理を施すと、塗膜中の残存溶剤等の低分子量物質が内容物中に移行し、内容物の風味が著しく低下する。

*〔ΔH_m(A+B)〕に対する比が0.05~0.3。

(e) 20℃/minで昇温した際に、〔T_m(B)〕以下の温度で結晶化が認められないか、あるいは、結晶化が起こっても結晶化開始温度T_cが150℃以上であり、かつ、結晶化熱(ΔH_c)が5J/g未満。

【請求項3】 フィルムの示差走査熱量分析(DSC)で得られる融解曲線における、〔T_m(A)〕と〔T_m(B)〕の中間の谷に位置する温度(T_v)以下で認められる融解熱ΔH_m(T_v)が〔ΔH_m(A+B)〕の30~70%であることを特徴とする請求項1又は2記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項4】 フィルムを構成する樹脂組成物の酸価が35当量/トン以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムを用いて、下記式(イ)を満足する温度T(℃)の金属板に下記式(ロ)を満足する時間S(sec)フィルムを接触させた後、50℃/sec以上の速度でフィルムのガラス転移温度以下まで冷却することを特徴とするフィルムラミネート金属板の製造方法。

(フレーバー性に劣る)

(ロ) 缶蓋部の小径化や缶体の薄肉化に伴い、これまで以上に塗膜の加工性や耐衝撃性が要求され、一方ではレトルト処理後に塗膜が白化したり、塗膜が剥離する等の問題に対する耐レトルト性が要求されるが、これらの性能を同時に満足させる塗膜を得ることが難しい。

(ハ) 有機溶剤を多量に使用し、また、塗膜の乾燥、焼付けに多量の熱エネルギーが必要である。

【0004】このような塗装缶に対して、最近、単層もしくは複層のプラスチックフィルムを金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板を用いて製造した金属缶が注目されている。特にポリエステルフィルムは、機械的強度、加工性、耐熱性に優れ、ピンホールやクラック等が発生しにくく、内容物の風味が損なわれにくく(フレーバー性に優れる)、比較的安価であるという長所があり、積極的に実用化が進められている。

【0005】プラスチックフィルムを金属板にラミネートする方法としては、プラスチックフィルム、あるいは金属板の少なくとも一方に予め接着層を設けておき、熱接着する方法や、熱接着性のプラスチックフィルムを用いて金属板とを熱圧着させる方法等がある。前者の方法において、未硬化の熱硬化性樹脂を有機溶剤に溶解した溶液からなる接着剤を用いた場合には、前記の(イ)及び(ハ)の問題や、接着層とフィルムとの間に界面が生ずるためラミネート金属板の加工性やラミネート缶の

耐衝撃性に難がある。一方、後者の方法を用いた場合には、上記の(イ)～(ハ)の問題は解決し、金属缶の生産性も向上する。たとえば、特開平2-305827号公報、特開平3-86729号公報、特公平7-35092号公報、特開平5-154971号公報、特開平5-156040号公報、特開平6-39979号公報、特開平7-207040号公報、特開昭64-22530号公報、特開平6-116374号公報、特公平7-80253号公報、特開平5-147647号公報、特開平7-195617号公報、特公昭57-23584号公報等には、熱圧着が可能なポリエステルフィルムが記載されており、また、特開昭60-170532号公報、特開平3-212433号公報、特開平5-92535号公報、特開平3-57514号公報、特開平3-101930号公報、特開昭58-220729号公報、特公昭57-22750号公報等には、熱圧着可能なポリエステルフィルムを用いてラミネート金属板及び高絞り比の金属缶体を製造する方法が記載されている。

【0006】ところで、従来の金属板ラミネート用のポリエステルフィルムは熱圧着性を保持させる目的や、ラミネート金属板の加工性を向上させ、金属缶体の耐衝撃性を保持する目的から、他の成分を共重合したり配合することによってフィルムの結晶化度を低くすることがなされている。しかしながら、従来の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムを用いた場合には、レトルト処理等の高温処理の際にフィルム中の低分子量物が内容物に移行しやすく、内容物の風味が損なわれ、場合によっては内容物が変色するといった現象が発生したり、レトルト処理時にフィルムの結晶化が起り、フィルムの剥離や、ミクロクラックが発生し、あるいは、球晶が生長してフィルムが白化するという種々の問題が発生し、改善が求められていた。ラミネート金属板の加工性と、ラミネート缶の耐衝撃性を高め(通常、フィルムの結晶化度を下げる)、金属缶のフレーバー性を向上させる(通常、フィルムの結晶化度を上げる)等の性能のバランスをとるため、熱圧着条件を工夫することが提案されているが(特開平5-92535号公報、特開平7-223646号公報、特公平7-115411号公報、特公平7-85923号公報、特開平7-195651号公報等)、鋼板や熱ロール等の温度やラミネート速度等を均一に精度よく制御しなければならず、装置、設備が非常に高価になり経済性を失ってしまうという問題があった。

【0007】すでに、本発明者らは、特定の極限粘度を有するポリエチレンテレフタレート(PET)系ポリエステル樹脂と、特定の極限粘度を有するポリブチレンテレフタレート(PBT)系ポリエステル樹脂とを、特定の割合で配合したポリエステル樹脂組成物からなり、特定の面配向度と熱特性を有するフィルムは高結晶化度であっても金属板との熱圧着が可能であり、しかも、金属

板に熱圧着する際の条件変動に対して得られるラミネート金属板の品質が変動し難いことを見出した(特願平8-268988)。また、上記のフィルムを特定の条件で金属板と熱圧着して得られたラミネート金属板は、フィルムが高結晶化度を保っていても高絞り比の製造も可能であり、優れた成形性、加工性を有していること、また、このラミネート金属板を用いて得られる金属缶体は、フィルムの高結晶化度が保持されているため優れたフレーバー性、耐衝撃性を有していた。

10 【0008】しかしながら、上記の画期的な発明においても、缶径が60mm以下で、しかも胴高が100mmを超えるような金属缶体を製造する場合、あるいは、絞り成形後さらに、しごき成形を施すような場合には、フィルムと金属板との接着性及び成形性は十分とはいえず、成形時にフィルムが剥離したりミクロクラックが発生してしまう場合があるという問題があった。また、前記の発明のフィルムを用いて得られたラミネート金属板や金属缶体からのオリゴマーの溶出を減少させるために加熱処理してフィルムの結晶化度を増加させる場合に、
20 急激に、あるいは、過度に結晶化させると、球晶が生長してフィルムが白化したり、フィルムの剥離現象やミクロクラックが発生する等の問題があり改善が求められていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を一挙に解決し、次の①～③の目的を達成することを主たる課題とするものである。

①機械的特性や耐熱性に優れ、高結晶化度であっても金属板との熱圧着が可能であり、しかも、金属板に熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質の変化がしにくく、比較的低温で熱圧着可能な金属ラミネート用フィルムを提供すること。

②成形性及び各種加工性に優れ、しかも、熱圧着や各種の成形加工後のラミネート金属板や金属缶体のフィルムの結晶化処理を施しても、フィルムが白化したり、剥離やミクロクラック等が発生するという問題がなく、したがって、フレーバー性に優れ、耐衝撃性にも優れた金属缶体を容易に製造することができる金属板ラミネート用フィルムを提供すること。

③本発明のフィルムの特長を十分に発現させることができるラミネート金属板の製造方法を提供すること。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の極限粘度を有するPET又はこれを主体とするポリエステル(A)と、特定の極限粘度を有するPBT又はこれを主体とするポリエステル(B)とを、特定の割合で配合した特有の相溶状態を形成させたポリエステル樹脂組成物を用いて、特有の面配向度としたフィルムによって上記の課題を解決することができること、さらに、本発明のフィル

ムを用いて特定の条件で金属板とラミネートすることにより、上記の課題がさらに効果的に達成されることを見出し本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。

(1) ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とする極限粘度が0.50~0.90のポリエステル(A) 10 10~60重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はこれを主体とする極限粘度が0.60以上のポリエステル(B) 90~40重量%とからなるポリエステル樹脂組成物で構成されたフィルムであって、フィルムの面配向度が0.11~0.16であり、かつ、フィルムの熱特性が下記の(a)~(c)の条件を満足することを特*

$$(T_v - 3^\circ\text{C}) \leq T \leq (T_v + 10^\circ\text{C}) \quad (\text{イ})$$

$$(30/T) - 0.11 \leq S \leq (200/T) \quad (\text{ロ})$$

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明において用いられるポリエステル(A)は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主成分として熔融重縮合反応、あるいは引き続いて固相重合されたものであり、極限粘度は0.50~0.90であることが必要であり、好ましくは0.55~0.80、さらに好ましくは0.60~0.77である。極限粘度が0.50未満では、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムが得られず、極限粘度が0.90を超えるとフィルムの金属板への熱圧着性が損なわれるので好ましくない。

【0014】ポリエステル(A)は、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜他の成分を共重合したものでもよい。共重合成分としての酸成分としては、イソフタル酸、(無水)フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族ジカルボン酸、(無水)ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸、炭素数20~60のダイマー酸、p-ヒドロキシ安息香酸、乳酸、β-ヒドロキシ酪酸、ε-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸や、(無水)トリメリット酸、トリメシン酸、(無水)ピロメリット酸等の多官能カルボン酸を挙げることができる。また、共重合成分としてのアルコール成分としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、分子量が200~2000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジ

* 微とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

(a) ポリエステル(A)に由来する融点[T_m(A)]が228~245℃。

(b) ポリエステル(B)に由来する融点[T_m(B)]が190~218℃。

(c) フィルム中のポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和[ΔH_m(A+B)]が33~45 J/g。

(2) 上記の(1)のフィルムを用いて、下記式(イ)を満足する温度T(℃)の金属板に下記式(ロ)を満足する時間S(sec)フィルムを接触させた後、50℃/sec以上の速度でフィルムのガラス転移温度以下まで冷却するフィルムラミネート金属板の製造方法。

$$(T_v - 3^\circ\text{C}) \leq T \leq (T_v + 10^\circ\text{C}) \quad (\text{イ})$$

$$(30/T) - 0.11 \leq S \leq (200/T) \quad (\text{ロ})$$

ール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキッドあるいはプロピレンオキッド付加物等の芳香族ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコール等を挙げることができる。

【0015】ポリエステル(A)の製法としては公知の方法を採用することができる。たとえば、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体の存在するエステル化反応槽に、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要に応じて他の共重合成分のスラリーを連続的に供給し、250℃近辺の温度で3~8時間程度反応させて、エステル化反応率95%付近のエステル化物を連続的に得る。次いで、これを重合缶に移送し、二酸化ガリウム、三酸化アンチモン等の触媒の存在下に、1.3hPa以下の減圧下、温度250~280℃で所望の極限粘度のポリエステルが得られるまで熔融重縮合反応を行えばよい。また、上記の方法により得られたポリエステルのさらに固相重合してもよい。

【0016】本発明におけるポリエステル(B)は、テレフタル酸成分と1,4-ブタンジオール成分とを主成分として熔融重縮合反応、あるいは引き続いて固相重合されたものであり、極限粘度が0.60以上であることが必要であり、0.80~2.0が好ましい。極限粘度が0.60未満では、実用に供することのできる機械的強度を有したフィルムを得ることができない。極限粘度の上限については特に限定されないが、原料ポリエステル樹脂及びフィルムの生産性の面から2.0以下であることが好ましい。また、ポリエステル(B)は、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜ポリエステル(A)と同様の他の成分を共重合したものでもよい。

【0017】ポリエステル(B)の製法としては公知の方法を採用することができる。たとえば、ジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオール及び必要に応じて他の共重合成分とをエステル交換反応槽に仕込み、23

0℃近辺の温度で5時間程度反応させて、エステル交換反応率95%付近のエステル化交換反応物を得る。次いで、これを重合缶に移し、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の触媒の存在下に、1.3hPa以下の減圧下、温度220～250℃で所望の極限粘度のポリエステルが得られるまで熔融重合反応を進めればよい。また、上記の方法により得られたポリエステルをさらに固相重合してもよい。

【0018】本発明におけるポリエステル樹脂組成物の配合割合は、ポリエステル(A)を10～60重量%、ポリエステル(B)を90～40重量%とすることが必要である。ポリエステル(A)の配合割合が10重量%未満の場合、金属板との熔融熱圧着及び急冷後にフィルムの結晶化処理を施した場合に、球晶が生長し易く、フィルムの白化や剥離あるいはミクロクラックが発生したり、DSCの融解曲線の谷間が認められなくなり、金属板と熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質が変動しやすくなるという問題が生じる。また、ポリエステル(A)の配合割合が60重量%を超えると、フィルム中のポリエステル(B)に由来する結晶部分が少なくなり、金属板と熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質が変動しやすくなったり、金属板との熱圧着後に結晶化処理を施してフィルムの結晶化度を十分に高くすることができず、また、ラミネート金属板の成形加工性が損なわれる。

【0019】本発明のフィルムは、面配向度 f が0.11～0.16でなければならない。ここで、 f は、下記式により定義されるものである。

$$f = \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z$$

ただし、 n_x 、 n_y はフィルムの面方向の屈折率の最大値及び最小値であり、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を示す。面配向度が0.11未満の場合は、フィルムの機械特性や耐熱性が十分でなく、0.16を超えると、絞り加工やネック加工等のラミネート金属板の加工時にフィルムにミクロクラックが発生したり破断するという問題を生じる。

【0020】本発明のフィルムにおいて、ポリエステル(A)に由来する融点は228～245℃であり、ポリエステル(B)に由来する融点は190～218℃である。ポリエステル(A)及びポリエステル(B)の融点は、両成分の相溶性の程度(エステル交換反応の程度も含めて)により変化し、これらの値が上記のそれぞれの下限値未満の場合は、エステル交換反応が進行し過ぎており、結晶化処理を施してもフィルムの結晶化度を高くすることができずフレーパー性が損なわれる。一方、両ポリマー成分に由来する融点がそれぞれ上記の上限値を超える場合には、相溶性不十分となり、フィルムの熱圧着性及び金属板との接着性、加工性が低下し、また、フィルムを延伸する時に破断し易くなる。

【0021】本発明における原料として用いられるポリ

エステル(A)及び(B)としては、目的に応じて種々の構成成分からなるポリエステルを用いることができるが、ポリエステルの種類に応じた好ましい融点は次に示すとおりである。

(イ)PET/PBTの場合、 $T_m(A) = 235 \sim 245^\circ\text{C}$ 、 $T_m(B) = 205 \sim 218^\circ\text{C}$ 。

(ロ)共重合PET/PBTの場合、 $T_m(A) = 228 \sim 240^\circ\text{C}$ 、 $T_m(B) = 200 \sim 218^\circ\text{C}$ 。

(ハ)PET/共重合PBTの場合、 $T_m(A) = 230 \sim 245^\circ\text{C}$ 、 $T_m(B) = 190 \sim 213^\circ\text{C}$ 。

(ニ)共重合PET/共重合PBTの場合、 $T_m(A) = 230 \sim 240^\circ\text{C}$ 、 $T_m(B) = 195 \sim 213^\circ\text{C}$ 。

【0022】また、本発明のフィルムは、ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和 $[\Delta H_m(A+B)]$ が33～45J/g、さらに好ましくは38～45J/gであることが必要である。 $\Delta H_m(A+B)$ が33J/g未満の場合は、フレーパー性が損なわれる場合があり、45J/gを超えると、フィルムの熱圧着性及び金属板との接着性が低下し、ラミネート金属板を缶体に加工する時に、フィルムにミクロクラックが発生したり、フィルムと金属が剥離してしまうことがある。

【0023】また、本発明のフィルムは、ポリエステル(A)に由来する融点 $[T_m(A)]$ 以上で認められる融解熱 $[\Delta H_m(A1)]$ の $[\Delta H_m(A+B)]$ に対する比が0.05～0.3、好ましくは0.05～0.25、さらに好ましくは、0.06～0.20である。上記の値が0.05未満の場合には、特に $T_m(B)$ 以上の温度に予熱された金属板と熱圧着された後に結晶化処理する際に、フィルムが白化したり、剥離やミクロクラックが発生することがある。また、上記の値が0.3を超えると、 $[(\text{缶胴高さ})/(\text{缶径})]$ が1.5以上のような金属缶体の成形時や、絞りしごき成形時に缶胴の上部でフィルムが剥離したり、ミクロクラックが発生したりする場合がある。

【0024】また、本発明のフィルムは、20℃/minで昇温した際に、 $[T_m(B)]$ 以下の温度で結晶化が認められないか、あるいは、結晶化が起こっても結晶化開始温度 T_c が150℃以上であり、かつ、結晶化熱 (ΔH_c) が5J/g未満であることが好ましい。上記の要件を満足しない場合には、金属板との熱圧着時におけるフィルムの熱収縮現象によるラミネート不良の原因となる場合がある。

【0025】さらに、本発明のフィルムにおいては、示差走査熱量分析(DSC)で得られる融解曲線において、フィルム中の $[T_m(A)]$ と $[T_m(B)]$ が近い場合その一部が重なり合い、DSCチャートにおいて、 $T_m(A)$ と $T_m(B)$ の中間に融解曲線の谷間(図1b参照)が現れる。そして、この $[T_m(A)]$ と $[T_m(B)]$ の中間の谷に位置する温度(T_v)以

下で認められる融解熱 $\Delta H_m(T_v)$ が $[\Delta H_m(A+B)]$ の30~70%であることが好ましい。すなわち、 $\Delta H_m(T_v)$ を $[\Delta H_m(A+B)]$ の30~70%とすることにより、フィルムと金属板との接着性、成形加工性、金属板に熱圧着する際の条件変動に対するラミネート金属板の品質安定性を得ることができる。上記の値が70%を超える場合には、金属板に熱圧着する際の条件変動に対するラミネート金属板の品質安定化を図るためには、熱圧着を高温でしなければならず、その結果、熱圧着後のフィルム表面があれという問題が起こる場合がある。また、上記の値が30%未満の場合には、ラミネート金属板の品質安定化を図ろうとすると金属板との接着性やラミネート金属板の成形加工性が低下する場合がある。

【0026】本発明のフィルムは、フィルムを構成する樹脂組成物の酸価を35当量/トン以下、好ましくは30当量/トン以下、さらに好ましくは27当量/トン以下とすることにより、フレーバー性がさらに向上する。また、酸価を35当量/トン以下とすることにより、レトルト処理後のフィルム中のオリゴマー等の低分子量物の溶出を著しく減少させることができる。酸価を35当量/トン以下にする方法としては、原料ポリエステルとして酸価の低い樹脂を使用する方法、ポリエステル(A)とポリエステル(B)を溶融混合して押出する際に、アルコール化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物等の少なくとも1種を添加して、カルボキシル基を封鎖する方法等を用いることができる。

【0027】本発明の金属板ラミネート用フィルムは、フラット式もしくはチューブラー式製膜法等の公知の方法により製造することができるが、本発明で規定するフィルムの面配向度を有し、厚みムラの少ないフィルムを製造するためにはフラット式が好ましく、延伸方法としては同時二軸延伸法が好ましい。

【0028】フラット式同時二軸延伸法により本発明のフィルムを製造する場合には、たとえば、所定の配合割合のポリエステル(A)とポリエステル(B)からなる樹脂組成物を、Tダイを備えた押出機を用いて、温度230~280℃で溶融し、Tダイよりシート状に押出し、これを40℃以下に温度調節されたキャスティングロール上に密着させて急冷し、所望の厚みの未延伸シートを得る。なお、原料の樹脂組成物の混合を十分にするために、予め溶融混練した原料を用いてもよい。

【0029】樹脂の溶融混練温度、押出機内で樹脂に加わる剪断速度、押出機内での滞留時間は、 $[T_m(A)]$ 、 $[T_m(B)]$ 、 $[\Delta H_m(A1)]$ 、 $[\Delta H_m(A+B)]$ 等の値に対する影響が大きい。すなわち、溶融混練温度が高く、剪断速度が高く、滞留時間が長いほど、各成分に由来する融点は低下して、結晶化度や、 $[\Delta H_m(A1)]$ の $[\Delta H_m(A+B)]$ に対す

る比が低下する傾向となる。特に、滞留時間が長い場合には、樹脂の熱分解や加水分解による樹脂粘度の低下やオリゴマー生成を招くため、滞留時間は20分以内、さらには15分以内であることが好ましい。ポリエステル(A)及び(B)の相溶化を進めるために、溶融混練の際に、エステル交換触媒を添加する方法を採ることもできる。エステル交換触媒としては、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、酢酸マンガンを例示することができる。

【0030】次いで、未延伸シートをクリップで両端を把持してシート上下面より40~100℃の熱風を吹付けて予熱し、50~120℃の雰囲気下で縦及び横方向にそれぞれ2~4倍程度に二軸延伸する。その後、縦方向及び又は横方向の弛緩率を数%として、150~ $[T_m(B)-10]$ ℃で数秒間熱処理してフィルムを熱固定した後、室温まで冷却し、20~300m/分の速度で巻き取って所望の厚みのフィルムとする。延伸温度が50℃未満では、延伸応力が高くなり、ネッキングが発生し、120℃を超えると、溶断したり、フィルムの結晶化が進んで白化し、フィルムの面配向度が低くなる。

【0031】延伸後の熱処理方法としては、従来より公知の方法を採用することができ、例えば、延伸フィルムに熱風を吹き付ける方法、延伸フィルムに赤外線を照射する方法、延伸フィルムにマイクロ波を照射する方法等が挙げられるが、均一に精度良く加熱できる点で、延伸フィルムに熱風を吹き付ける方法が好適である。また、特公昭35-11774号公報、特公昭43-5557号公報等に開示されているように、延伸工程から熱固定工程の間に熱緩衝帯を設けてもよい。

【0032】本発明のフィルムには、シリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム等の無機滑剤、もしくはシリコーン粒子等の有機滑剤から選ばれた1種もしくは2種以上の平均粒径2.5μm以下の滑剤を必要量添加してフィルム表面にスリップ性を付与させ、フィルム製造時や金属板との熱圧着時の工程通過性を改善させることができる。また、二酸化チタン、硫酸バリウム、シリコーン化合物等を添加して隠蔽性を付与し、金属缶体の外観或は金属缶体に対する印刷性を向上させることができる。更に、フィルムには着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、消泡剤、難燃剤等を含むこともできる。

【0033】本発明のフィルムは、厚みが5~100μm、好ましくは10~50μm、さらに好ましくは10~25μmである。厚みが5μm未満では加工時に破れ等が生じ易くなり、100μmを超えても過剰品質となり不経済である。

【0034】また、本発明のフィルムには、金属板との

熱圧着性及びその後の接着性を更に向上させる目的で、共押出法やラミネート加工、あるいはコーティング加工により接着層を設けることができる。接着層は乾燥膜厚で0.5μm以下が好ましい。

【0035】また、金属板と熱圧着するフィルムの反対面（以下、反対面と略す）には、金属缶体の外観や印刷性を向上させたり、フィルムの耐熱性及耐レトルト性を向上させるために1種もしくは2種以上の樹脂層を設けることができる。これらの層は、共押出法やラミネートあるいはコーティング加工により設けることができ

【0036】本発明のフィルムと金属板をラミネートする方法としては、金属板を予め所定温度まで予熱しておき、これとフィルムとを温度制御可能なロールによって圧接して熱圧着させた後、室温まで冷却する方法が採用され、この方法は連続的に実施することができる。金属板の加熱方法としては、ヒーターロール伝熱方式、誘導加熱方式、抵抗加熱方式、熱風伝達方式等が挙げられ、*

$$(T_v - 3^\circ\text{C}) \leq T \leq (T_v + 10^\circ\text{C}) \quad (\text{イ})$$

$$(30/T) - 0.11 \leq S \leq (200/T) \quad (\text{ロ})$$

【0038】本発明において用いられる金属板としては、シート状又は帯状の銅板及びアルミニウム板、あるいはそれらの表面に種々のメッキ処理や化成処理を施したものが好適である。特に表層にクロム水和酸化物皮膜を有したものは、フィルムとの接着性が優れる。特に下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造をもつティンフリースチール（TFS）が好ましく、さらに銅板表面に錫、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等の一種又は二種以上の複層メッキ、合金メッキを施し、その上層に上記の二層構造をもつ皮膜、或いはクロム水和酸化物皮膜を形成させたもの、アルミニウムに電解クロム酸処理、浸漬クロム酸処理等を施し、表層にクロム水和酸化物皮膜を形成させたもの等を用いることができる。

【0039】以上のようにして得られたラミネート金属板を用いることにより、耐熱性に優れ、レトルト処理のような高温処理が可能で、過酷な加工処理を施してもピンホールやマイクロクラック、フィルムの剥離等の欠陥が発生し難く、しかもフレーバー性に優れた金属缶体を製造することができる。金属缶体としては、飲食料を充填して使用に供することができ得る形態にまで加工処理が施された金属容器及びその一部分、例えば巻き締め加工が可能な形状に成形された缶蓋も含まれる。特に、厳しいネックイン加工が施される3ピース缶（3P缶）の缶胴部材や、絞りしごき加工によって製造される2ピース缶（2P缶）の缶胴部材として用いる場合に本発明のフィルム及びラミネート金属板の優れた加工性が発揮される。また、特開平3-57514号公報や特開平3-101930号公報に示された、実質的にしごき加工を施さずに絞り加工のみで胴高が10cm以上の缶体を製造する場合に特に好適である。本発明の金属缶体は、その優れた耐レ

*特に、設備費及び設備の簡素化を考慮した場合、ヒーターロール伝熱方式が好ましい。また、ラミネート後の冷却方法については、水等の冷媒中に浸漬する方法や冷却ロールと接触させる方法を用いることができる。

【0037】本発明においては、フィルムの有する結晶部分を実質的に崩さない〔 $T_m(B)$ 〕以下の温度、具体的には180～190℃の比較的低温でも熱圧着できるが、高絞り比の絞り成形や絞りしごき成形を施す場合には、フィルムと金属板との接着性及び成形加工性を向上させるためにはフィルムの一部を非晶化する方法が良く、また、金属板と熱圧着する際の条件変動に対するラミネート金属板の品質の変動を防止するためには次に示す熱圧着条件が好ましい。すなわち、下記式（イ）を満足する温度 T （℃）の金属板に下記式（ロ）を満足する時間 S （sec）フィルムを接触させた後、50℃/sec以上の速度でフィルムのガラス転移温度以下まで冷却する。

トルト性、フレーバー性から、コーヒー、緑茶、紅茶等の内容物を充填する場合に適している。

【0040】本発明のラミネート金属板を用いて缶体を製造する際には、通常、室温～（フィルムのガラス転移温度+30℃）の温度で加工処理が施されるが、必要に応じて更に熱処理を加えてフィルムの結晶化を進めてもよい。たとえば、フィルムのガラス転移温度以上、〔 $T_m(B) - 20$ 〕℃の温度で数sec～30min程度の熱処理を施すことにより結晶化が進行するが、この処理工程を、後の加工工程の胴外面の印刷、トップコートの乾燥、焼き付け加工工程において代用することもできる。

【0041】

【作用】本発明のフィルムは、金属板との熱圧着時の条件変動、特に温度の変動に対するラミネート金属板の品質が変動しにくいという特長を有するが、この理由はフィルムのDSC分析から、次のように説明することができる。すなわち、本発明のフィルムは、融点が異なる実質的に非相溶の2種類の樹脂組成物からなるものであり、図1（b）のようなDSCによる融解曲線を示す。また、図2は、昇温していった時、温度 T に到達するまでに発生する融解熱〔 $\Delta H_m(T)$ 〕の〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕に対する比の変化を示す。温度 T に予熱された金属板とフィルムを熱圧着する場合、フィルムの温度は厚み方向で連続的に変化し、したがって、フィルムの結晶構造は厚み方向に連続的に変化する。金属板との接着性、ラミネート金属板の成形加工性を向上させるためには、熱圧着温度を高くしてフィルムの結晶構造を壊した方が有利であるが、熱圧着温度が高いと金属板側と反対側のフィルムの表面があるという問題が発生する。特

に、工業的に用いられるような厚みの小さいフィルムでは、金属板との接着性を高め、しかもフィルムの反対面の表面のあれを防止するために、図2(a)に示した融解熱の比のカーブの傾きを急峻にすることが必要であり、熱圧着条件を過度なまでに均一かつ精度よく制御しなければならないという問題がある。

【0042】それに対して、本発明のフィルムは、図2(b)に示したように、上記の融解熱の比がほとんど変動しないT_v付近のプラトー領域を有しており、しかも、低融点側の樹脂として結晶性の高いPBT系樹脂を用いることにより、融解熱の比のカーブの傾きが大きい

ため上記の問題が解決したものと考えられる。

【0043】
【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例に用いた各特性値の分析方法、測定方法は下記の通りである。

【0044】樹脂の極限粘度[η]：フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの等重量混合溶媒を用い、20℃で測定した。(単位はdl/g)

【0045】樹脂の酸価：樹脂試料をo-クレゾール/クロロホルム(重量比7/3)に90~100℃、20分の条件で溶解し、アルカリで電位差滴定を行い求めた。(単位は当量/トン。)

【0046】フィルムの面配向度f：アタゴ光学社製、アッペ式屈折計を用いて屈折率を測定し、前記の式で算出した。屈折率は、アッペ式屈折計の接眼側に偏光板アナライザーを取り付け、単色光NaD線により、マウント液としてヨウ化メチレンを用い、温度25℃で測定した。なお、測定に用いたフィルムの幅は20cmであり、フィルムの中央部及び両端から各3cmの部分

を測定し、その平均値を面配向度とした。
【0047】フィルムの熱特性：フィルム、ラミネート金属板及び金属缶体中のフィルムから、それぞれ10~12mgの試料を採取し、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて測定した。フィルムの融点、T_c、ΔH_cの各特性値は、昇温速度20℃/minの条件で、25~280℃まで昇温して求めた。なお、ポリエステル(A)及び(B)に由来する融点は、それぞれの融解ピークのピークトップの温度とした。また、結晶化開始温度T_cは、発熱ピークの立ち上がりの温度とした。ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱[ΔH_m(A+B)]、及び[ΔH_m(A1)]、[ΔH_m(T_v)]は、結晶化ピークによりベースラインが不明確となり、DSC測定中に結晶化した部分の融解現象が分離できないため次の方法に依った。すなわち、昇温速度20℃/minで、25~190℃まで昇温し、190℃に達した時点で直ちに50℃/minの速度で25℃まで降温する。そして25℃で3分保持した後、再度、20℃/minで280℃まで昇温し、生成した融解ピークより[ΔH_m(A+B)]、[ΔH_m(A

1)]、[ΔH_m(T_v)]を求めた。上記の2つの昇温条件で得られたDSCチャートの一例を図3、図4に示す。

【0048】ラミネート性：ラミネート後の状況について、次の基準に従って目視で評価した。

◎：金属とラミネートしたフィルムに傷やしわ等の欠陥がなく、良好に熱圧着されている部分が全面積の98%以上。

○：上記の部分が全面積の80%以上、98%未満。

△：上記の部分が全面積の50%以上、80%未満。

×：上記の部分が全面積の50%未満。

【0049】接着性：上記のラミネート性が◎或いは○と判断されたラミネート金属板から幅18mmの短冊状の試験片(ラミネート金属板の端部はラミネートせず、ラミネートされた部分が8cm以上確保されるようにする)を切り出した。次に、この試験片のフィルム面に、JIS Z-1522に規定された粘着テープを貼りつけ、島津製作所社製オートグラフで、10mm/minの速度で180°剥離試験を行い、その剥離強力を測定することにより、接着性の指標とした。

○：11枚のうち10枚以上の試験片の剥離強力が300gf以上か、300gf以上でフィルムが破断。

△：11枚のうち5枚以上の試験片の剥離強力が300gf以上か、300gf以上でフィルムが破断。

×：剥離強力が300gf未満の試験片が7枚以上。

【0050】缶体の成形性：

成形性-1：ラミネート金属板を用いて缶を成形した後のフィルムの剥離、切れ、クラック等の損傷の有無を目視及び蛍光顕微鏡(倍率80倍)で観察し、次の基準に従って評価した。

○：缶体100個のうち、95個以上に損傷なし。

△：缶体100個のうち、80~94個に損傷なし。

×：缶体100個のうち、21個以上に何らかの損傷が認められる。

なお、実施例11~12については、得られたラミネート金属板から、寸法17cm×12cmの試験片を切り出し、3P缶の缶胴部材に使用する場合を想定し、缶体の成形性を評価するための簡易方法として、JIS K-5400に準じてエリクセン試験機を用い、ラミネート金属板100枚を用いて両面から2回ずつ5mmの深さまで押し出し(成形条件：C-1)た後の、ラミネート金属板の上記と同様の損傷を同様の基準で評価した。

【0051】成形性-2：缶体の成形性が○と評価された金属缶体について、それぞれ缶体10個に濃度1重量%の食塩水を充填し、80℃×24時間加熱した後の缶体内の錆の発生状況を、次の基準に従って評価した。

○：目視では錆が認められない。

△：食塩水と接触していたフィルム表面積の5%未満に錆が発生した。

×：食塩水と接触していたフィルム表面積の5%以上に

錆が発生した。

なお、実施例11～12については、エリクセン試験機で加工したラミネート金属板5枚を、ステンレス製容器中の1重量%食塩水に浸漬して加熱処理を行い、上記と同様に評価した。

【0052】成形性-3：各ラミネート金属板のフィルムに所定の結晶化処理を行った後、成形性-2の評価を行った。

【0053】耐レトルト性：金属缶体又はラミネート金属板（実施例11～12）をオートクレーブ（トミー精工社製、BS-325）に入れ、125℃のスチーム中で30min、レトルト処理を施し、フィルムの外観について、ウォータースポット（白い斑点）及び白粉（フィルム中のオリゴマーに由来）の発生状況を目視観察し、耐レトルト性の指標とした。

○：良好。

△：フィルム表面積の5%未満に、ウォータースポット又は白粉がみられた。

×：フィルム表面積の5%以上に、ウォータースポット又は白粉がみられた。

【0054】フレーバー性：下記の成形条件C-2及びC-3によって2P缶胴部を得た。

C-2：絞りダイスとポンチを用いて、室温で4段階で絞り成形を行い、その後にトリミング、ネックングフランジ加工を施して外径53mm、胴高100mmの2P缶胴部を得た。

C-3：絞りダイスとポンチを用いて、40℃で2段階で絞り成形を行った。すなわち、ラミネート金属板から150mm径の円板を切り出し、第1段階で内径75mmの缶体とし、更に第2段階で内径53mmの缶体を成形した。そして、径が52、65mmのしごきポンチとダイスを用いて胴部の金属板の厚みが底部のその65%となるように45℃でしごき成形を施し、その後にトリミング、ネックングフランジ加工を施して、外径53mm、胴高100mmの2P缶胴部を得た。

【0055】次に、得られた2P缶胴部を用いて、所定の結晶化処理を行った後、蒸留水190gを充填し、市販の202径アルミEO蓋を巻き締めてこれを密封し、上記と同様にしてレトルト処理を行った。次に、室温まで十分冷却した後に、内容物をバネラー50人に試飲してもらい、におい、味覚等が蒸留水と違いがないかを判断してもらい、その結果を次の基準に従ってフレーバー性の指標とした。

○：両者の違いを感知した人数が10人未満。

△：両者の違いを感知した人数が10人以上30人未満。

×：両者の違いを感知した人数が30人以上。

なお、実施例11～12については、エリクセン試験機で加工及び所定の結晶化処理を行った後、ラミネート金属板1枚当たり400gの蒸留水と共にステンレス製容

器に入れて、これを密封後、レトルト処理を行い、上記と同様に評価した。

【0056】耐衝撃性：成形条件C-2及びC-3によって得られた2P缶胴部に所定の結晶化処理を行った後、濃度1重量%の食塩水190gを充填し、202径アルミEO蓋を用いて密封した缶10個を50cmの高さからポリ塩化ビニルタイル床面に落下させた。次に、80℃×24時間加熱した後に、成形性-2（錆の発生状況）を評価した。なお、実施例11～12については、ラミネート後にロール状のラミネート金属板から10cm×10cmの角板を切り出し、所定の結晶化処理を施した後、これを水平に保って、この上に300gの立方体のおもりを載せて落下試験を行った。その後、ステンレス容器中の濃度1重量%の食塩水に浸漬して加熱処理を行い、成形性-2を評価した。

【0057】溶出オリゴマー量：蒸留水190gを充填した後、アルミEO蓋を用いて密封し、レトルト処理を行った。次に、室温まで十分冷却した後に内容物を取り出し、水を留去し、得られた不揮発物を秤量し、これを2P缶内面のフィルム被覆面積で除した値を溶出オリゴマー量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）とした。なお、レトルト処理により、アルミEO蓋から溶出する不揮発物は認められないことを予め確認した。

【0058】実施例及び比較例に用いたポリエステル（A）及びポリエステル（B）は、次のとおりである。ポリエステル（A）

A-1：平均粒径1.0 μm のシリカを0.05重量%を含有した、 $[\eta]$ が0.71、酸価が19の固相重合を施したPET。融点は254℃。

A-2：イソフタル酸（以下、IPAと略す）を5mol%共重合した、 $[\eta]$ が0.76の固相重合を施したPET。酸価は23、融点は245℃。

A-3：ポリエステルA-1及びA-2を等重量比でドライブレンドしたもの。

A-4： $[\eta]$ が0.92で固相重合を施したPET。酸価は15、融点は255℃。

A-5： $[\eta]$ が0.67で固相重合を施しているPET。酸価は25、融点は255℃。

A-6： $[\eta]$ が0.72で固相重合を施しているPET。酸価は38、融点は255℃。

なお、A-2～A-6は、A-1と同様に平均粒径1.0 μm のシリカを0.05重量%含む。

【0059】ポリエステル（B）

B-1： $[\eta]$ が1.12で固相重合を施したPBT。酸価は27、融点は222℃。

B-2：IPAを5mol%共重合した、 $[\eta]$ が0.98で固相重合を施したPBT。酸価は28、融点は217℃。

B-3：三菱エンジニアリングプラスチックス社製PBT、ノバドール5009AS。

B-4: $[\eta]$ が0.56で固相重合を施していないPBT。酸価は38、融点は222℃。

【0060】実施例1

ポリエステルA-1を40重量部と、ポリエステルB-1を60重量部の割合でドライブレンドし、これをTダイを備えた押出機(75mm径、L/Dが45の緩圧縮タイプ単軸スクリュウ)を用いて、シリンダー部275℃、Tダイ部265℃の温度で、吐出量450g/minでシート状に押し出した。続いて、これを表面温度18℃に調節されたキャスティングロール上に密着させて急冷し、厚み130μmの未延伸シートを得た。この未延伸シートの端部を、テンター式同時二軸延伸機のクリップで把持し、60℃の予熱ゾーンを2sec走行させた後、温度80℃でMD(縦方向)に3倍、TD(横方向)に3.5倍の倍率で同時二軸延伸した(延伸ゾーンは3secで通過)。次に、TDの弛緩率を5%として200℃で4sec熱固定処理した後、室温まで冷却し、50m/minの速度で巻き取って厚み13μmの*

*フィルムを得た。得られたフィルムをスリットし、幅20cmのロール状のフィルムAを得た。次に、このフィルムを用いて各種の特性評価を行った。得られた結果を表1に示す。

【0061】実施例2～9及び比較例1～7

原料のポリエステル樹脂、配合比、及びフィルムの製造条件を、表1及び2に示したように変更し、実施例1と同様にして各種フィルムB～I、K～Qを得た。得られたフィルムの性能を表1及び2に示す。

10 【0062】実施例10

ポリエステルA-1を30重量部、ポリエステルB-1を70重量部、及び酢酸ナトリウムを0.5重量部の割合でドライブレンドし、シリンダー～Tダイ部の温度を265℃、吐出量480g/minでシート状に押し出した以外は実施例2と同様にしてフィルムJを得た。延伸フィルムの特性値を表1に示す。

【0063】

【表1】

		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
フィルム記号		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
原料・組成	ポリエステル(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-3	A-1
	ポリエステル(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-1
(A)/(B) (wt%)		40/60	40/60	30/70	30/70	20/80	55/45	40/60	40/60	40/60	30/70
フィルム化条件	熱履歴 (℃×sec)	予熱	80×2	80×2	60×2	60×2	60×2	70×2	65×2	60×2	60×2
		延伸	80×3	80×3	70×3	70×3	70×3	80×3	80×3	80×3	80×3
		熱固定	200×4	200×4	195×4	195×4	195×4	200×4	180×4	180×4	195×4
	延伸倍率(MD×TD)	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5
	フィルム厚み(μm)	13	20	13	20	20	20	20	20	20	20
フィルム特性	面密度		0.148	0.150	0.152	0.154	0.156	0.148	0.145	0.152	0.142
	熱特性	Tm(A)(℃)	243.8	243.7	242.7	242.1	242.1	243.9	238.0	244.7	242.7
		Tm(B)(℃)	217.3	217.0	217.1	216.9	217.6	217.0	216.6	210.9	209.3
		ΔHm(A+B) (J/g)	43.2	44.0	44.7	44.5	44.8	42.8	38.7	44.3	39.5
		Tc(℃)	—	—	—	—	—	—	182	—	—
		ΔHc(J/g)	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—
		$\frac{[\Delta H_m(A)]}{[\Delta H_m(A+B)]} \times 100$	23.3	23.7	13.5	13.3	8.5	27.3	7.5	20.1	19.7
		$\frac{[\Delta H_m(B)]}{[\Delta H_m(A+B)]} \times 100$	46.3	45.8	61.7	62.0	76.5	32.6	25.3	48.9	48.7

表中の—は、結晶化ピークが認められなかったことを示す。

【0064】比較例8

ポリエステルA-5を40重量部、ポリエステルB-3を60重量部の割合でドライブレンドし、シリンダー～Tダイ部の温度を265℃、吐出量500g/minでシート状に押し出し、実施例1と同様にして、厚み180μmの未延伸シートを得た。この未延伸シートを、60℃の予熱ゾーンを2sec走行させた後、80℃の雰囲気中でMD、TDにそれぞれ3倍の倍率で同時二軸延伸を行った(延伸ゾーンは3secで通過)。次に、TDの弛緩率を5%として110℃の熱風中で4sec熱固定処理を施し、フィルムRを得た。延伸フィルムの特性

40 値を表2に示す。

【0065】比較例9

ポリエステルA-5を30重量部、ポリエステルB-3を70重量部の割合でドライブレンドし、比較例8と同様にして厚み200μmの未延伸シートを得た。この未延伸シートを、50℃の予熱ゾーンを2sec走行させた後、70℃の雰囲気中でMDに3倍、TDに3.5倍の倍率で同時二軸延伸を行った(延伸ゾーンは3secで通過)。次に、TDの弛緩率を5%として195℃の熱風中で3sec熱固定処理を施し、フィルムSを得た。延伸フィルムの特性値を表2に示す。

【0066】

* * 【表2】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
フィルム記号		R	L	M	N	O	P	Q	R	S	
原料・組成	ポリエステル(A)	A-1	A-1	A-4	A-1	A-2	A-1	A-2	A-5	A-5	
	ポリエステル(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-3	B-3	
	(A)/(B) (wt%)	8/92	65/35	40/60	30/70	20/80	60/40	50/50	40/60	30/70	
フィルム条件	熱履歴 (℃×sec)	予熱	50×2	70×2	70×2	50×2	60×2	70×2	50×2	60×2	50×2
		延伸	70×3	90×3	90×3	70×3	80×3	90×3	70×3	80×3	70×3
		熱固定	190×3	200×4	200×4	*	185×3	185×3	180×1	110×4	195×3
	延伸倍率(MD、×TD)	3×3.5	3×3.5	3×3.5	1.5×1.5	3×3.5	3×3.5	3×3.5	3×3	3×3.5	
	フィルム厚み(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	面密度	0.157	0.149	0.144	0.080	0.143	0.148	0.140	0.143	0.158	
フィルム特性	熱特性	Tm(A)(℃)	—	244.3	244.9	244.5	230.1	244.7	233.8	252.0	252.7
		Tm(B)(℃)	217.5	—	217.4	217.6	217.9	199.3	199.9	218.7	220.3
		ΔH _m (A+B) (J/g)	44.8	43.7	43.5	37.5	43.0	38.5	31.5	39.8	44.8
		Tc(℃)	—	—	—	—	—	—	—	103	—
		ΔHc(J/g)	—	—	—	—	—	—	—	9.5	—
	$\frac{(\Delta H_m(A) + \Delta H_m(B))}{(\Delta H_m(A) + \Delta H_m(B))} \times 100$	—	44.3	22.5	12.6	4.3	36.5	18.5	22.8	12.5	
$\frac{(\Delta H_m(T) + \Delta H_m(B))}{(\Delta H_m(A) + \Delta H_m(B))} \times 100$	100	0	47.0	65.6	84.5	9.7	59.3	45.8	60.8		

* 150°C×1sec + 180°C×1sec + 200°C×3sec
 表中の—は、結晶化ピークが認められなかったことを示す。

【0067】比較例10

ポリエステル(B)として、ポリエステルB-4を用いる以外は実施例1と同様にして、フィルムの製造を試みたが、延伸～熱固定工程でフィルムの破断が多発し、しかも、機械的特性が満足できるフィルムは得られなかった。

【0068】実施例11

錫メッキを施した板厚0.20mm、板幅22cmのロール状のブリキ(スチール-1)を、誘導加熱ロールにより226°Cに加熱し、その両面に実施例1で得られた幅20cmのロール状のフィルムAを、表面温度100°Cに調整された1対のシリコンロールを用いてニップ長が20mm、ライン速度20m/minの条件でラミネートした後、1sec後に氷水中に浸漬冷却してラミネート金属板を得た(ラミネート条件:L-1)。なお、氷水中に浸漬して2sec後には、ラミネート金属板は、20°C以下に冷却されていることを確認した。得られたラミネート金属板を用いて成形条件C-1により成形した後、80°Cのオープン中で5分間処理し結晶化した(結晶化条件:R-1)。得られたラミネート金属板の特性を表3に示す。

【0069】実施例12

フィルムCを用いて実施例11と同様にしてラミネート金属板及び各処理金属片を得た。それらの特性値及び性能評価結果を表3に示す。

【0070】実施例13

板厚0.24mm、板幅22cm、テンパー度T-4のロール状のTFS(スチール-2)を誘導加熱ロールに

より233°Cに加熱し、シリコンロールの表面温度を120°Cとして、フィルムBを用いた以外は実施例11と同様にしてラミネート金属板を得た(ラミネート条件:L-2)。次に、上記のラミネート金属板を絞りダイスとポンチを用いて、室温で4段階で絞り成形を行った後、トリミング、ネッキングフランジ加工を施して外径53mm、胴高100mmの2P缶胴部を得た(成形条件:C-2)。次に、得られた金属缶体をR-1の条件で結晶化した。得られたラミネート金属板及び金属缶体の性能を表3に示す。

【0071】実施例14～24及び比較例11～16
 フィルム組成及び金属板の種類、ラミネート条件、成形条件、結晶化条件を変更した以外は、実施例13と同様にしてラミネート金属板及び金属缶体を製造した。得られたラミネート金属板、金属缶体の性能を表3及び4に示す。

【0072】なお、表中の略号は次に示すものを意味する。

アルミ:3004H19材、板厚0.26mm、板幅22cm、リン酸-クロム酸塩系化成処理品。

スチール-3:板厚0.32mm、板幅22cm、テンパー度T-1のロール状のTFS。

結晶化条件R-2:80°Cのオープン中で3min静置した後、さらに100°Cのオープン中で5min保持した。

【0073】

【表3】

		実 施 例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
フィルム記号		A	C	B	D	E	F	G	H	I	J
金属板種類		アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ
金属板	ラミネート条件	L-1	L-1	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2	L-1	L-1	L-2
	ラミネート性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
金属板	成形条件	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
	結晶化条件	R-1	R-1	R-1	R-1	R-2	R-1	R-3	R-3	R-3	R-3
	圧体の成形性-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	圧体の成形性-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	圧体の成形性-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐レトルト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	フレール性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0074】

* * 【表4】

		実 施 例				比 較 例					
		21	22	23	24	11	12	13	14	15	16
フィルム記号		B	G	B	G	M	N	O	P	S	Q
金属板種類		アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ
金属板	ラミネート条件	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2	L-2
	ラミネート性	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	◎
	接着性	○	○	○	○	×	—	○	○	○	○
金属板	成形条件	C-2	C-2	C-3	C-3	—	—	C-2	C-2	C-2	C-2
	結晶化条件	R-1	R-1	R-1	R-1	—	—	R-1	R-1	R-1	R-1
	圧体の成形性-1	○	○	○	○	—	—	○	×	○	○
	圧体の成形性-2	○	○	○	○	—	—	×	—	△	○
	圧体の成形性-3	○	○	○	○	—	—	—	—	×	○
	耐レトルト性	○	○	○	○	—	—	—	—	—	×
	フレール性	○	○	○	○	—	—	—	—	—	×
	耐衝撃性	○	○	○	○	—	—	—	—	—	△

【0075】比較例17

フィルムR及びスチール-2を用いて実施例11と同様に熱圧着を試みたが、フィルムが金属板に接触する直前に収縮するため、良好なラミネート金属板が得られなかった。

【0076】実施例25～26及び比較例18～19

各種のフィルムとスチール-2を用いて、ラミネート条件L-2に準じて予熱時の金属板の表面温度を変化させて熱圧着を試み、下記の特性値を求めることにより、熱圧着時の条件変動に対するラミネート金属板の特性の変※

※化を評価した。得られた結果を表5に示す。

T1：C-2の条件で成形を行った際に成形性-1の評価が○となる金属板表面温度の最低温度。

T2：C-3の条件で成形を行った際に成形性-1の評価が○となる金属板表面温度の最低温度。

T3：熱圧着時にフィルム表面がでない金属板表面温度の最高温度。

【0077】

【表5】

		実 施 例		比 較 例	
		25	26	18	19
フィルム記号		B	E	K	L
T1 (°C)		217	216	215	240
T2 (°C)		226	223	220	243
T3 (°C)		250	244	221	244
T3 - T1 (°C)		33	28	6	4
(T3 - T2) / (T3 - T1)		0.73	0.75	0.17	0.25

【0078】実施例27

50 ポリエステルA-6を用いる以外は実施例2と同様にし

てフィルムTを得た。得られたフィルムの特性を表6に示す。

【0079】実施例28

ポリエステル樹脂組成物100重量部に対してN-(2,3-エポキシプロピル)フタルイミド0.2重量部を添加して未延伸シートを得た以外は実施例2と同様にしてフィルムUを得た。得られたフィルムの特性を表6に示す。

【0080】

【表6】

		実 施 例		
		27	28	
フィルム記号		T	U	
原料・組成	ポリエステル(A)	A-6	A-1	
	ポリエステル(B)	B-1	B-1	
(A)/(B) (wt%)		40/60	40/60	
フィルム条件	熱履歴 (℃×sec)	予熱	60×2	60×2
		延伸	80×3	80×3
	熱固定	200×4	200×4	
	延伸倍率(MD×TD)	3×3.5	3×3.5	
	フィルム厚み(μm)	20	20	
フィルム特性	面配向度		0.148	0.152
	熱特性	Tm(A)(℃)	243.1	243.6
		Tm(B)(℃)	216.9	217.1
		ΔHm(A+B) (J/g)	43.8	44.5
		Tc(℃)	—	—
		ΔHc(J/g)	—	—
	$\frac{[\Delta H_m(A)]}{[\Delta H_m(A+B)]} \times 100$		22.5	23.6
	$\frac{[\Delta H_m(T)]}{[\Delta H_m(A+B)]} \times 100$		46.7	45.4

表中の一は、結晶化ピークが認められなかったことを示す。

【0081】実施例29～31

フィルムB、T及びUについて、実施例13と同様にして2P缶胴部を得た。得られた金属缶体を用いてフレーバー性及びオリゴマー溶出量を評価した結果を表7に示す。なお、表中のフレーバー性(2)については、レトルト処理の後に、蒸留水が密封された金属缶を更に60℃で3カ月間貯蔵した後のフレーバー性を評価した結果である。

【0082】

【表7】

		実 施 例		
		29	30	31
フィルム記号		B	T	U
フィルムの製造設備		30	37	18
フレーバー性		○	○	○
フレーバー性(2)		○	△	○
オリゴマー溶出量 (μg/cm ²)		1.1	2.8	0.9

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、①機械的特性や耐熱性に優れ、②比較的低温であっても金属板との熱圧着が可能であり、しかも、③金属板に熱圧着する際の条件が変動してもラミネート金属板の品質が変化し難く、④成形性及び各種の加工性に特に優れた金属板ラミネート用フィルムを提供することができる。そして、ラミネート金属板や金属缶体のフィルムに結晶化処理を施しても、フィルムが白化したり、剥離やマイクロクラック等が発生するという問題もなく、フレーバー性、耐衝撃性に優れた金属缶体を容易に製造することができる。なお、フィルムを金属板と熱圧着する際に、フィルムの一部を非晶化し、かつ、熱圧着時の条件変動に対するラミネート金属板の品質の変化をできるだけ防止する方法としては、特公平7-84532号公報、特開平7-90093号公報、特開平7-207039号公報、特開平7-285206号公報、特開平7-290665号公報等に開示されているように、金属板側の接着層に融点の低い樹脂層を配した複層フィルムを用いる方法があるが、フィルム層間への応力集中に伴う界面剥離が発生しやすく、また、設備コストやリサイクル利用等の点で問題があり、本発明の単層フィルムでは、複層フィルムが有するこのような問題がなく、工業的な利用価値が極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)：単一組成の樹脂からなるフィルムのDSCチャートにみられる融解現象を模式的に表したものである。

(b)：本発明のような本質的に非相溶で融点の異なる2成分の樹脂からなるフィルムのDSCチャートにみられる融解現象を模式的に表したものである。

【図2】(a)：図1(a)の場合における、温度Tに到達するまでに発生する融解熱〔ΔHm(T)〕の、ポリエステル(A)に由来する融解熱〔ΔHm(A)〕に対する値を表した図である。

(b)：図1(b)の場合における、温度Tに到達するまでに発生する融解熱〔ΔHm(T)〕の、ポリエステル(A)及び(B)に由来する融解熱〔ΔHm(A+B)〕に対する値を表した図である。

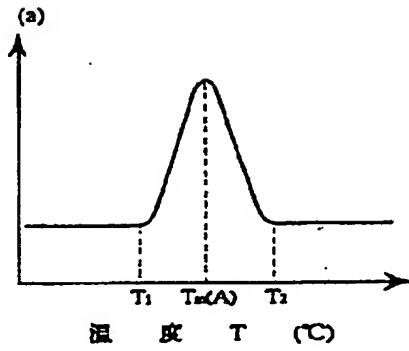
【図3】昇温速度20℃/minで25～280℃まで昇温して得られたDSCチャートの一例である。

【図4】昇温速度20℃/minで25から190℃まで昇温し、190℃に達した時点で直ちに50℃/minの速度で25℃まで降温する。そして25℃で3min保持した後に、再度、20℃/minで280℃まで昇温して得られたDSCチャートにおいて、〔ΔHm(A+B)〕に相当する部分を斜線で示した図である。

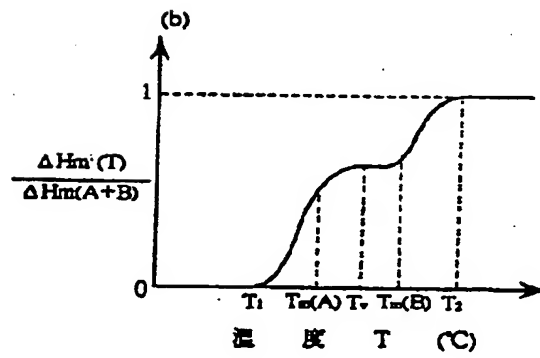
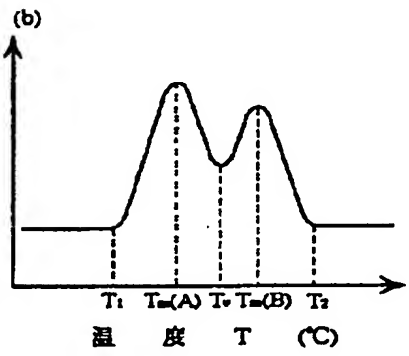
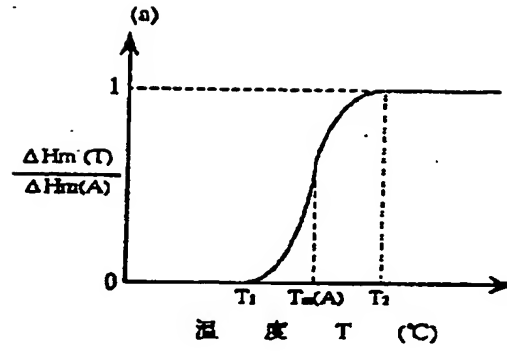
【図5】図4のDSCチャートにおいて、〔ΔHm(A1)〕に相当する部分を斜線で示した図である。

【図6】図4のDSCチャートにおいて、〔ΔHm(Tv)〕に相当する部分を斜線で示した図である。

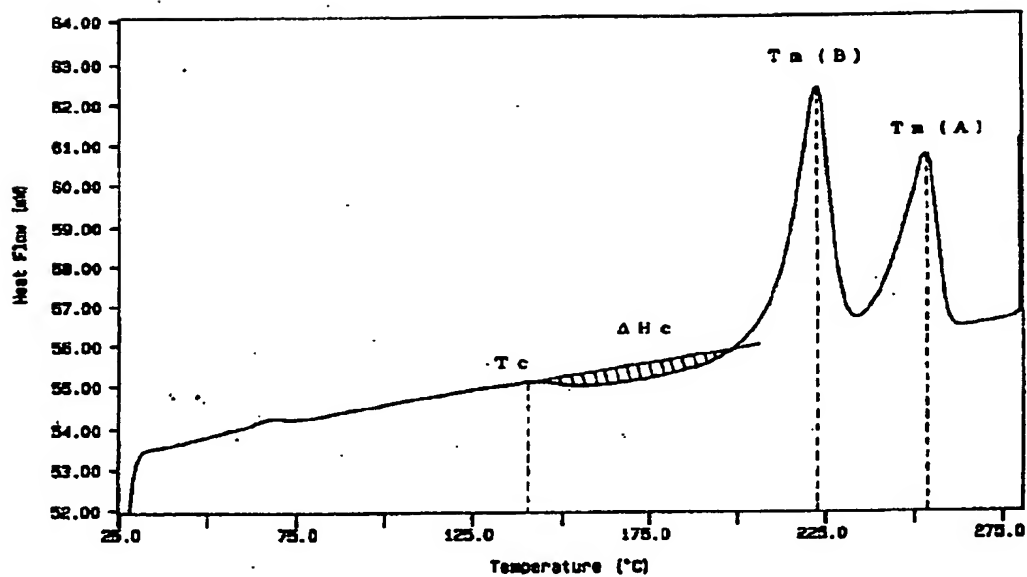
【図1】



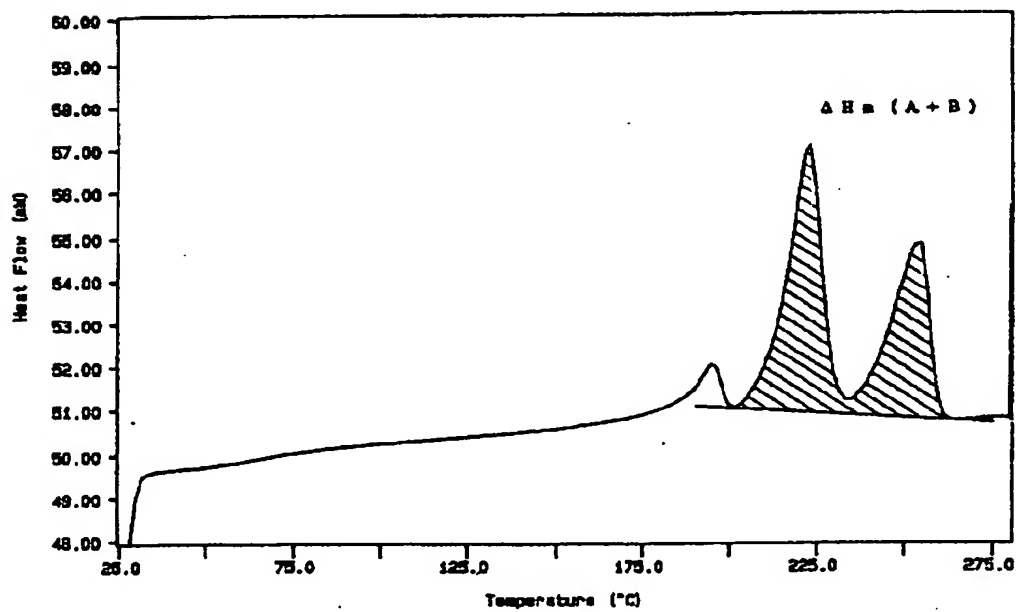
【図2】



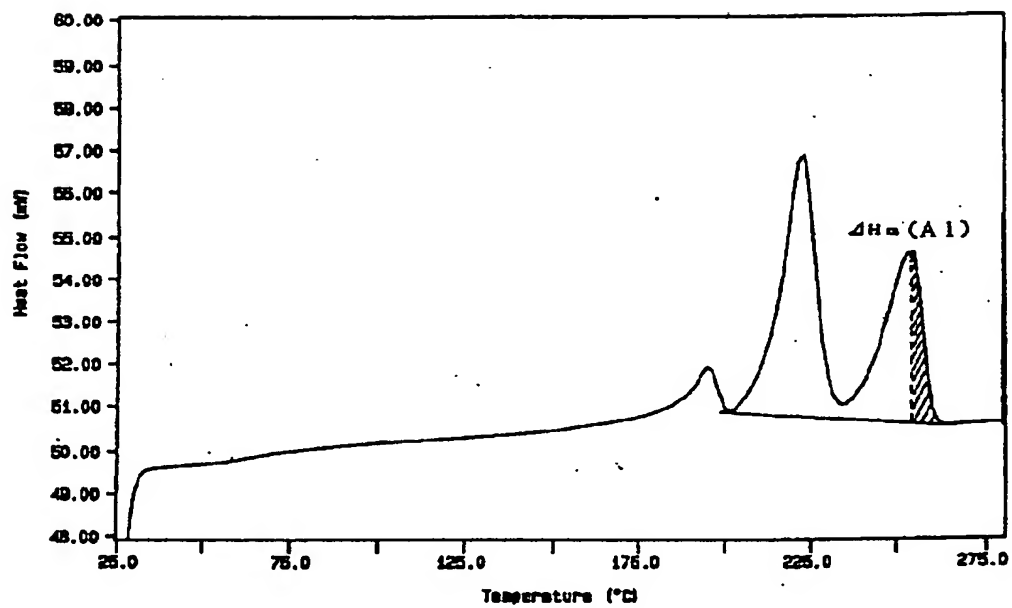
【図3】



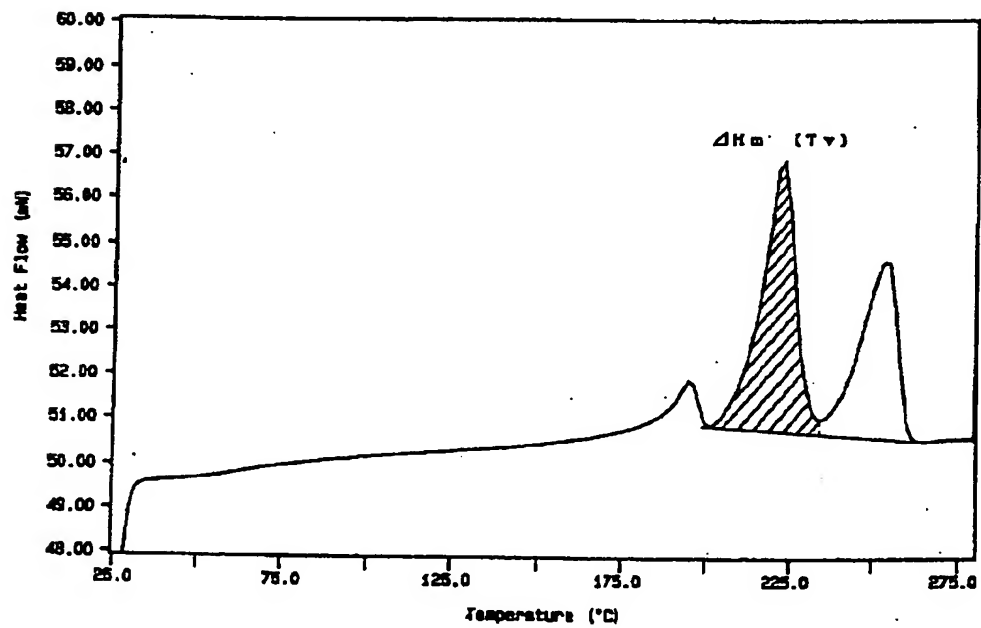
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

識別記号

F I

B 2 9 L 7:00

(72)発明者 畑 喜代美

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72)発明者 梅村 吉弘

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内